Untersuchungen über die Oberflächenspannungen einiger tautomerer und assoziierter Flüssigkeiten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät der Königlichen
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Felix Wilborn.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Freitag, den 6. Dezember 1912, 10½ Uhr

im Musiksaal der Universität.

Vortrag:

„Physikalisch-chemische Probleme der Photographie“

und

Promotion.

Breslau 1912

Druck von Grass, Barth & Comp. (W. Friedrich) in Breslau.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Breslau.

Referent: Prof. **Dr. Schenck.**

Das mündliche Examen hat am 31. Juli 1912 stattgefunden.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545317_0005

Herr Professor **Dr. Schenck**

gab mir die Anregung zu dieser Arbeit und stand mir während ihrer Ausführung in liebenswürdigster Weise mit Rat und Tat zur Seite. Das Interesse an meinen Studien und eine reiche wissenschaftliche Förderung verpflichten mich ihm zu dauerndem aufrichtigem Danke.

Literatur.

Ein vollständiges Verzeichnis der bis Ende 1905 erschienenen Literatur findet sich bei Flade: Über die Beziehungen zwischen der molekularen Oberflächenenergie und einfachen chemischen Vorgängen in Flüssigkeiten unter besonderer Berücksichtigung der Tautomerie (Diss. Marburg 1906). Von den inzwischen erschienenen Arbeiten über Oberflächenspannung seien folgende erwähnt:

1. Carrara und Ferrari. Über die Molekulargröße einiger organischer Verbindungen im flüssigen Zustande. Gaz. chim. it. 36, I. 419 (1906).
2. 3. G. Zemplén. Über die Oberflächenspannungen wässeriger Lösungen. Ann. d. Phys. 20. 163 (1906), 22. 391 (1907).
4. Renard und Guye. Messungen von Oberflächenspannungen an freier Luft. Journ. de Chim. phys. 5, 81 (1907).
5. P. Walden. Ausdehnungsmodulus, spez. Kohäsion, Oberflächenspannung und Molekulargröße des Lösungsmittels. Ztschr. f. phys. Chem., 65, 129 (1909).
6. P. Walden. Über den Zusammenhang der Kapillaritätskonstanten mit der latenten Verdampfungswärme der Lösungsmittel. Ztschr. f. phys. Chem. 65, 257 (1909).

7—10. L. Morgan. Das Gewicht fallender Tropfen und die Tateschen Gesetze. Ztschr. f. phys. Chem. 63, 151, 64, 170 (1908), 77, 339 (1911), 78, 129 (1912).

11. R. O. Herzog. Über eine Beziehung zwischen Oberflächenspannung und spez. Volumen nicht assoziierter Flüssigkeiten. Ztschr. f. Elektrochem. 14, 830 (1908).
12. P. Walden. Über den Zusammenhang der Oberflächenspannung mit dem Binnendruck und den van der Waalsschen Größen a und b. Ztschr. f. phys. Chem. 66, 385 (1909).
13. Dutoit und Mojoiu. Kapillaritätskonstante und Molekulargewichte. J. d. Chim. phys. 7, 169 (1909).
14. J. Traube, Über den Zusammenhang der Oberflächenspannung mit dem Binnendruck und van der Waals' Größen a und b. Zt. f. phys. Chem. 68, 289 (1910).
15. Fr. H. Getmann. Eine Untersuchung über die Oberflächenspannung einiger ungesättigter organischer Verbindungen. Amer. Chem. Journ. 44, 145 (1910).
16. L. Grunmach. Plattenapparat zur Bestimmung von Kapillaritätskonstanten nach der Steighöhenmethode. Phys. Zt. 11, 980 (1910).
17. P. Walden. Über einige abnorme Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie $\frac{d\,(\gamma\, V^{2/3})}{d\,t}$ von organischen Stoffen. Zt. f. phys. Chem. 75, 555 (1911).
18. A. Batschinski. Über die Ermittelung des Grades der molekularen Assoziation von Flüssigkeiten. Zt. f. phys. Chem. 75, 665 (1911).
19. A. Einstein. Bemerkungen zu dem Gesetz von Eötvös. Ann. d. Phys. [4] 34 165 (1911).

20. Ph. A. Guye. Molekulare Komplexbildung im flüssigen Zustande. J. de Chim. phys. 9, 505 (1911).

21. R. Swinne. Zur Temperaturabhängigkeit der Dichte und Oberflächenspannung der Flüssigkeiten. Zt. f. phys. Chem. 79, 461 (1912).

22. J. Groh. Untersuchungen über die Existenz von Razemkörpern im flüssigen Zustande. Ber. d. dtsch. chem. Ges. 45, 1441 (1912).

23. P. Walden und R. Swinne. Beiträge zur Kenntnis der Kapillaritätskonstanten von flüssigen Estern. Zt. f. phys. Chem. 79, 700 (1912).

24. D. Tyrer. Ein Studium der Methoden zur Bestimmung der Assoziationsfaktoren von Flüssigkeiten. Zt. f. phys. Chem. 80, 50 (1912).

Sitzung vom 17. Juli 1912.

Untersuchungen über die Oberflächenspannungen einiger tautomerer und assoziierter Flüssigkeiten

von

Felix Wilborn.

Theoretischer Teil.

Die molekulare Oberflächenenergie und ihr Temperaturkoeffizient.

Bestimmen wir die Steighöhe h einer Flüssigkeit in einer Kapillare, so verstehen wir unter der spezifischen Kohäsion der Flüssigkeit das Produkt aus dem Radius der verwendeten Kapillare (r) und dieser Steighöhe: $r\,h = a^2$. Da sich die Steighöhen in den Kapillaren bei gleicher Temperatur umgekehrt wie die Radien verhalten, so ist die spez. Kohäsion eine Konstante der untersuchten Flüssigkeit und von den verwendeten Kapillaren unabhängig. Die Oberflächenspannung steht mit der spez. Kohäsion in folgender Beziehung: $= {}^1/_2\ a^2\ g\ s$, wenn g die Beschleunigung der Schwere und s die Dichte der Flüssigkeit ist. Unter der molekularen Oberflächenenergie (M. O. E.) verstehen wir die Größe $\gamma \left(\frac{M}{s}\right)^{2/3}$, wenn M das Molekulargewicht der Substanz bedeutet. Zwischen der molekularen Oberflächenenergie und der Temperatur besteht eine zuerst von Eötvös[1]) gefundene Abhängigkeit, die sich durch die Gleichung ausdrücken läßt: $\gamma \left(\frac{M}{s}\right)^{2/3} = k \cdot (\tau - d)$, wobei τ den Abstand von der kritischen Temperatur, d eine Konstante, die für die verschiedenen Stoffe nahezu konstant ist und etwa 5 beträgt. k ist eine Konstante, die nach den Untersuchungen von Eötvös und Ramsay und Shields[2]) unabhängig von der Temperatur und für alle Flüssigkeiten nahezu gleich ist, wenn man in genügendem Abstande (etwa 35°) von der kritischen Temperatur mißt, und den Wert 2,121 besitzt. Die auf empirischem Wege gefundene Tatsache wird gestützt durch theoretische Betrachtungen von Eötvös[3]), van der Waals[4]) und van't Hoff[5]).

---

1) Eötvös, Wiedemanns Ann. 27, 448. (1886.)
2) Ramsay und Shields, Zt. f. phys. Chem. 12, 443. (1893.)
3) Eötvös a. a. O.
4) van der Waals, Zt. f. phys. Chem. 13, 713. (1894.)
5) van't Hoff. Vorlesungen III, 2. Aufl. S. 72.

Gültigkeit der Eötvösschen Gleichung.

Die Gültigkeit der Eötvösschen Gleichung knüpft sich an folgende Bedingungen:

1. Die Molekule dürfen keine bevorzugte Ausdehnung in einer Dimension haben, die den Betrachtungen, auf denen Eötvös die Formel aufgebaut hat, widersprechen würde.
2. Das Molekulargewicht darf von der Temperatur nicht abhängig sein.
3. Die Substanz darf bei Temperaturerhöhung keine intramolekulare Umwandlung erleiden, dabei ist es gleich, ob diese reversibel oder irreversibel ist.

Als eine vierte Bedingung kommt die von Einstein[1]) aufgestellte hinzu, daß jedes Molekül nur auf die unmittelbar benachbarten Attraktionskräfte ausübt; bei Substanzen mit kleinen Molekülen, die auch von den übereinstimmenden Zuständen Abweichungen zeigen, sollte man auch hier Abweichungen erwarten.

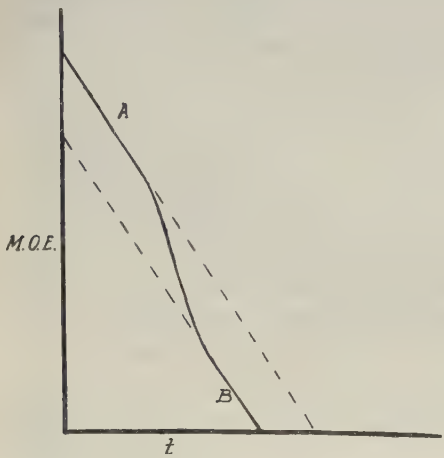
Trotz der ersten Bedingung konnte Schenck[2]) nachweisen, daß bei Substanzen, die imstande sind, flüssige Kristalle zu bilden, und bei denen man langgestreckte Moleküle annehmen muß, wie p-Azoxyphenetol und p-Azoxyanisol nur wenig zu hohe Werte des Temperaturkoeffizienten auftreten. Ist die zweite Bedingung nicht erfüllt, d. h. handelt es sich um Flüssigkeiten, die assoziieren oder dissoziieren, dann erhalten wir zu kleine bzw. zu große Werte für den Temperaturkoeffizienten. Aus den so erhaltenen Werten sind von Ramsay und Shields u. a. die Assoziationsfaktoren berechnet worden, diese Berechnungen können jedoch, wie Guye[3]), van der Waals[4]), Flade[5]), Batschinski[6]) und Tyrer[7]) gezeigt haben, nur qualitatives Interesse beanspruchen.

Von den Substanzen, die sich bei einer Temperaturänderung umwandeln, interessieren uns vor allem die, bei denen eine reversible Umwandlung zu beobachten ist. Es sind die sogen. tautomeren Substanzen. Unter dieser Bezeichnung verstehen wir Flüssigkeiten, deren Verhalten sich nicht durch eine chemische Formel ausdrücken läßt, die vielmehr nach zwei (oder auch mehreren) Formeln reagieren. Sind beide Formen bekannt, dann spricht man von Desmotropie als dem engeren Begriff. Das Verhalten der desmotropen Substanzen der Eötvösschen Gleichung gegenüber ist zuerst von Schenck und Ellenberger[8]), dann von Flade[9]) untersucht worden.

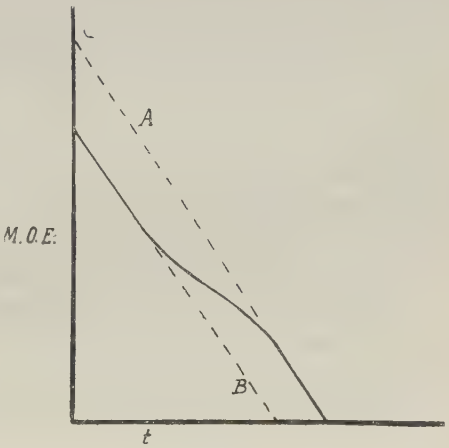
---

[1]) Einstein, s. Lit. Verz. Nr. 19.
[2]) Schenck, Zt. f. phys. Chem. 25, 346. (1898.)
[3]) Guye und Baud. Arch. d. Sc. phys. et nat. (4) t XI. (1901.)
[4]) van der Waals a. a. O.
[5]) Flade a. a. O. S. 21.
[6]) Batschinski, s. Lit.-Verz. 18.
[7]) Tyrer, s. Lit.-Verz. 24.
[8]) Schenck u. Ellenberger. Berichte d. dtsch. chem. Ges. 37, 3443. (1904.)
[9]) Flade a. a. O.

Wir bedienen uns nach dem Beispiele von Schenck der graphischen Darstellung und nehmen an, daß die Substanz zunächst praktisch ausschließlich aus der Form A besteht, sich bei einer Temperaturerhöhung in die Form B verwandelt, und daß am Schlusse die Form B praktisch ausschließlich vorhanden ist. Da beide Formen verschiedene physikalische Eigenschaften haben, mithin auch verschiedene kritische Temperaturen — und zwar möge A die höhere haben — so erhalten wir, wenn wir die molekulare Oberflächenenergie auf der Abszisse, die Temperatur auf der Ordinate auftragen, 2 parallele Grade. Da die Form A sich in die Form B umwandeln soll, so nimmt die gemessene molekulare Oberflächenenergie den in Fig. 1 gezeichneten Verlauf. Eine entsprechende Betrachtung gilt natürlich auch, wenn sich die Form B in die Form A umwandelt (Fig. 2). Bei dieser



Figur 1.



Figur 2.

Umwandlung kann der Temperaturkoeffizient nicht konstant bleiben, sondern muß im ersten Falle ein Maximum, im zweiten ein Minimum durchlaufen. In allen Fällen, in denen ein Maximum oder Minimum zu beobachten ist, ist daher auf Desmotropie zu schließen; doch ist nicht in allen Fällen, wo Desmotropie vorliegt, auch auf einen Gang des Temperaturkoeffizienten zu schließen. Liegen nämlich die kritischen Temperaturen beider Formen nahe beieinander, oder ist das Gleichgewicht von der Temperatur nur wenig abhängig, oder besteht schließlich die zu messende Substanz während der ganzen Versuchsreihe praktisch nur aus einer Komponente, so muß der Temperaturkoeffizient einen normalen Verlauf nehmen.

Die theoretischen Betrachtungen über den anormalen Verlauf des Temperaturkoeffizienten konnten die genannten Forscher bestätigen, so fanden Schenck und Ellenberger ein Maximum des Temperaturkoeffizienten beim Dibenzoylazeton, ein Minimum bei Azetylazeton; Flade ein Maximum bei Azetaldoxim, Nitroazettoluid und Formylphenylessigester, ein Minimum bei Azetylazeton.

Abhängigkeit der kapillaren Größen vom Radius der Kapillaren.

Bei seinen Messungen bediente sich Flade, um eine größere Genauigkeit zu erlangen und gleichzeitig eine Kontrolle über die Rundheit der Kapillarlumina zu haben, gleichzeitig zweier Kapillaren. Hierbei gaben beide Kapillaren übereinstimmende Resultate in den Kapillarengrößen; in einigen Fällen jedoch hatte es den Anschein, als sei die Übereinstimmung gerade dann, wenn der Temperaturkoeffizient ein Maximum oder Minimum zeigte, geringer. Diese Andeutungen fanden sich beim Azetylazeton, Formylphenylessigester und Nitroazettoluid und gaben Anlaß zu folgenden Betrachtungen:

Wir haben es bei den desmotropen Substanzen mit einem Gemisch zweier Flüssigkeiten zu tun, die sich reversibel ineinander umwandeln. Beide Komponenten besitzen verschiedene physikalische Eigenschaften, so auch verschiedene Dichte und verschiedene Oberflächenspannung. Die Zusammensetzung eines derartigen chemisch-elastischen Systems ist nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Druck abhängig. Vergrößern wir den Druck, unter dem das Gemisch steht, so muß das Gleichgewicht nach der Form hin verschoben werden, die die größere Dichte hat. Verringern wir dagegen den Druck, so wird das Gleichgewicht nach der Form mit der kleineren Dichte verschoben. Stellen wir eine Kapillare in ein derartiges System, so steht innerhalb der Kapillare die Flüssigkeit unter einem Zuge, das Gleichgewicht muß sich daher nach der Form mit der geringeren Dichte verschieben, wir hätten somit eine Diskontinuität zwischen Oberfläche in der Kapillare und freier Oberfläche zu erwarten. Messen wir nun mit zwei Kapillaren mit verschieden weiten Radien, so steht in beiden die Flüssigkeitsoberfläche unter verschiedenen mechanischen Bedingungen, wir haben also in dem Meniskus der einen Kapillare ein anderes Mischungsverhältnis der beiden Komponenten als in dem Meniskus der anderen. Daher haben wir Differenzen zwischen den Werten der spez. Kohäsion, die durch beide Kapillaren gefunden werden, zu erwarten. Diese Unterschiede können, da die mechanischen Kräfte verhältnismäßig gering sind, nur sehr klein sein, am stärksten dann, wenn beide Formen etwa in gleicher Menge vorhanden sind, was die Ergebnisse auch zu bestätigen schienen. Eine derartige Abhängigkeit der kapillaren Werte von dem Kapillarradius ist nicht auf desmotrope Stoffe beschränkt, sondern dürfte sich auch bei assoziierenden und dissoziierenden Flüssigkeiten finden.

Tritt nämlich mit der Verminderung der Molekülzahl durch Assoziation eine Verringerung des Volumens der Flüssigkeit ein, wie das wohl in den meisten Fällen der Fall sein dürfte, so würde bei einem geringeren Drucke oder größeren Zuge das Gleichgewicht nach der Flüssigkeit mit den einfachen Molekülen verschoben werden.

Überhaupt messen wir ja, wie schon Guye[1]) erwähnt hat, nur die Verhältnisse in der Oberfläche; daß diese Verhältnisse mit denen innerhalb der Flüssigkeit identisch sind, dürfen wir nicht ohne weiteres annehmen, da ja vom kinetischen Standpunkte die Oberfläche eine Sonderstellung einnimmt. Ist nun eine Diskontinuität zwischen Oberfläche und Flüssigkeitsinneren vorhanden, so müssen auch die Bedingungen, unter denen die Oberfläche steht, von Einfluß sein.

Die anomalen Werte von k.

Wir legen uns nunmehr die Frage vor, ob der Temperaturkoeffizient in allen nicht ausgenommenen Fällen stets normale Werte aufweist. Von den von Ramsay und Shields untersuchten einfachen Substanzen fanden sich zu hohe Werte bei Paraldehyd (2,37) und Chinolin (2,43). Dutoit und Friderich[2]) fanden zu hohe Werte bei Diphenylamin (2,57), symmetrisches Diphenyläthan (2,49) und Benzophenon (2,63). Homfray und Guye[3]) fanden zu hohe Werte vor allem bei Derivaten des Malonsäureäthylesters und zwar beim Propyonylderivat bis zu 2,64, beim Polargonylderivat bis 3,68, Carrara und Ferrari[4]) zu hohe bei Thiophen (2,94), Oktylalkohol (3,02) u. a. Die höchsten Werte fand Walden[5]) beim Tristearin (6,21) und Tripalmitin (5,43). In einer weiteren Arbeit[6]) fand Walden bei einer großen Reihe von Stoffen übernormale Werte von k, so bei Triphenylphosphin (bis 3,32), o-Phtalsäurediamylester (bis 3,32), Malonsäurediamylester (2,67), Maleinsäurediamylester (2,66), Maleinsäurediäthylester (bis 2,52) u. a. m. Dabei weisen Triphenylstibin, Triphenylphosphin und Phenolpropiolsäureäthylester ein Ansteigen des k-Wertes, o-Phtalsäureäthylester und o-Phtalsäurediamylester ein ausgesprochenes Abfallen auf, wie es auch beim Tristearin und Tripalmitin beobachtet worden war. Trotz des vorliegenden, sehr großen Tatsachenmateriales scheint es schwierig, eine Erklärung für diese Abweichungen zu finden. Wenn wir von einigen Stoffen, wie Thiophen und Chinolin absehen, finden sich Abweichungen bei Substanzen mit höherem Molekulargewicht, die mit einer Vergrößerung des Molekulargewichtes, besonders durch Einführung von Benzoylresten, sowie langgestreckten Ketten zunehmen. Es ist nun klar, daß hier durch das Molekül eine stärker ausgeprägte Ausdehnung und damit eine Abweichung von der Kugelgestalt erfährt. Damit entsteht aber ein Widerspruch mit den Voraussetzungen, auf denen die Formel beruht. Auffallend sind dabei freilich die nur wenig übernormalen Werte, die Schenck bei p-Azoxyanisol

[1]) Guye, s. Lit. Verz. 20.
[2]) Dutoit u. Friderich, Contes rendus, 130, 327.
[3]) Homfray u. Guye, Journ. de Phys. 1, 505.
[4]) Carrara und Ferrari, s. Lit. Verz. 1.
[5]) Walden, s. Lit. Verz. 17.
[6]) P. Walden u. R. Swinne, s. Lit. Verz. 23.

und p-Azoxyphenetol fand. Auch finden wir keine Erklärung für die starke Temperaturabhängigkeit einzelner normaler Temperaturkoeffizienten. Wir können daher nicht umhin, zur Erklärung dieser Erscheinung Veränderungen in der gegenseitigen Lagerung der Atome im Molekül oder auch der Moleküle zu einander anzunehmen. Es ist das nicht so zu verstehen, daß die Atome, wie bei desmotropen Stoffen ihre Plätze vertauschen, sondern wir müssen vielmehr eine Änderung in der gegenseitigen Beeinflussung im Molekül annehmen. Beobachtungen, die von Drude[1]) am Benzalmalonsäureäthylester gemacht worden sind, nämlich eine abnorm starke Absorption von elektrischen Wellen bei höheren Temperaturen, die chemisch mit unseren heutigen Anschauungen nicht zu vereinbaren sind, würden für diese Vermutung eine Stütze liefern. Spekulationen wie die obigen stehen freilich noch auf sehr unsicherem Boden, wir haben aber Grund zu hoffen, daß gerade die Abweichungen von dem Eötvösschen Gesetz uns neue Aufschlüsse über die physikalischen Verhältnisse in Flüssigkeiten geben können.

Die Veranlassung zu vorliegender Arbeit boten die schon erwähnten Beobachtungen Flades, daß sich in dem Temperaturgebiet, wo bei desmotropen Substanzen der Temperaturkoeffizient ein Maximum oder Minimum aufweist, sich größere Abweichungen zwischen den Messungen in beiden Kapillaren ergaben. Waren die Vermutungen Flades zu Recht bestehend, so mußten die Abweichungen bei Kapillaren, die sich noch mehr unterscheiden als die von Flade verwandten (diese standen im Verhältnis von 2 : 3), stärker hervortreten. Zugleich erschien es angebracht, da sich diese Vermutungen auf Messungen, die mit verhältnismäßig einfachen Mitteln angestellt waren, stützten, diese nach einer möglichst genauen Methode zu prüfen. Im Anschluß daran wurden die Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie ausgerechnet und aus ihrem Verlauf Schlüsse über das Verhalten der Flüssigkeiten gezogen.

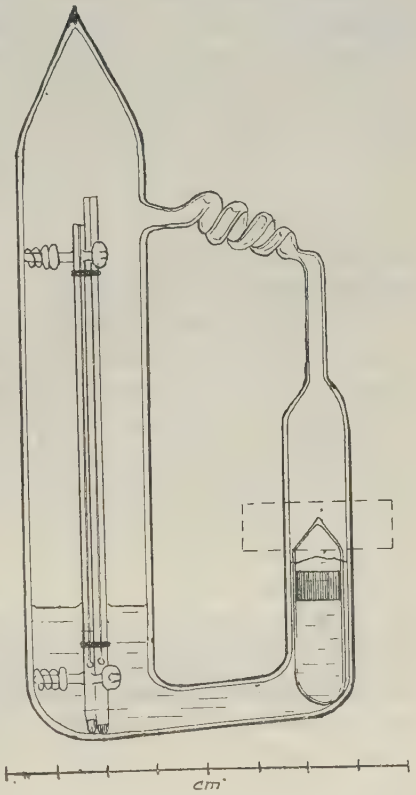
Versuchsanordnung.

Der Kapillarapparat.

Die Messung der kapillaren Steighöhe geschah in dem in Fig. 3 abgebildeten Apparate. Er bestand aus einem weiteren Rohre von ca. 2,2 cm lichter Weite, in dem sich die Kapillaren befanden, dieses weitere Rohr stand mit einem engeren parallelen Rohre von ca. 1 cm lichter Weite in Verbindung, von dessen oberem Ende eine zweite Verbindung in Form einer ziemlich englumigen Spirale nach dem ersten Rohre führte. Diese zweite Verbindung hatte den Zweck, eine leichtere Reinigung der Rohre zu gestatten, die Spiralform hatte sich als nötig erwiesen, da sonst leicht bei höheren Temperaturen ein Springen des Glases an den Ansatzstellen er-

[1]) Drude, Ber. d. dtsch. chem. Ges. 30, 959.

folgte. In dem engeren Rohre befand sich ein allseitig geschlossener Hohlkörper aus dünnem Glase, an dessen innerer Wandung ein Ring aus weichem Eisenblech fest angepreßt war. Zu den ersten Messungen bediente ich mich einer Eisenplatte, die durch einen eingeschmolzenen Platinstift von unten gehalten wurde, doch traten hier leicht infolge von Spannungen Risse an der Einschmelzstelle auf. Dieser Senkkörper hatte den Zweck, die Menisken in einfacher Weise zu erneuern und so stets für eine gründliche Benetzung der Kapillaren zu sorgen. Es befanden sich nämlich die Pole eines starken Elektromagneten etwa $1\frac{1}{2}$ cm über der Mitte des Eisenringes, die ihn während der Messung in Schwebe hielten. Wurde der Magnet ausgeschaltet, so fiel der Senkkörper herunter und drückte den Meniskus im weiteren Rohre und damit die Menisken in den Kapillaren in die Höhe. Darauf wurde der Magnet wieder eingeschaltet und, nachdem sich Gleichgewicht eingestellt hatte, gemessen. Verfasser glaubt die merkwürdige Erscheinung beobachtet zu haben, daß der Stand der Menisken in den Kapillaren nach der Erneuerung zunächst um einige Hundertel mm tiefer war und dann erst wieder auf den endgültigen Stand hinaufging. Die Entfernung des Senkkörpers von der Wandung des umschließenden Rohres durfte nicht zu weit sein, da sonst die magnetische Wirkung zu sehr geschwächt worden wäre, andererseits durfte sie aber auch nicht zu eng sein. Beim Emporziehen des Senkkörpers bildete sich nämlich infolge der momentanen Auseinanderzerrung der Flüssigkeit eine Gasblase, die, wenn genügend Raum zwischen Senkkörper und Wandung vorhanden war, sofort entwich, bei ungenügendem Zwischenraume jedoch hängen blieb, und, weil ihr Volumen nicht konstant blieb, ein genaues Ablesen unmöglich machte. Je viskoser die Flüssigkeit war, desto größer mußte der Abstand genommen werden.



Figur 3.

Die Beschaffung von geeignetem Material für die Kapillaren bot Schwierigkeiten, da kein Kapillarmikroskop zur Verfügung stand. Es wurde versucht, von den ausgesuchten Kapillaren Dünnschliffe herzustellen

und sie mit dem Mikroskop auf die Rundheit des Lumens zu untersuchen. Diese zeitraubende Arbeit erwies sich jedoch als wenig geeignet, und es wurden daher von Arno Haak, Jena, Kapillaren bezogen, die dort an beiden Enden auf ihre Durchmesser in zwei senkrechten Axen geprüft worden waren, die Abweichung dieser beiden Durchmesser von einander sollten $^5/_{1000}$ mm nicht überschreiten. Von diesem Material wurden nur solche ausgewählt, die beim Durchziehen eines Quecksilberfadens von 3—5 cm Länge keine merklichen Abweichungen in dem für die Messung in Betracht kommenden Bereiche zeigten, wobei eine Ablesegenauigkeit von $^1/_{10}$ mm angenommen wurde. Die Kapillaren wurden darauf mit sorgfältig gereinigten Quecksilber 4—6 mal ausgewogen, indem 4 4—6 cm lange Fäden in ihnen mehrmals genau gemessen, dann in einem Wägeglase gewogen wurden. Unter Berücksichtigung der Temperatur ergab sich dann auf einfache Weise der Radius. Die Abweichungen der einzelnen Werte vom Mittel betrugen höchstens $^1/_{10000}$ mm. Die Kapillaren wurden in der von Ramsay und Shields[1]) angegebenen Weise mit Äther und Alkohol geöffnet und mit einem Fuße versehen; an diesem Fuße befanden sich unten bunte Glasperlen zur Unterscheidung.

Um den Kapillaren in dem weiteren Gefäße einen festen Halt zu geben, befand sich je eine Gruppe von 3 Füßchen über und unter dem Meßbereich, die bezüglich senkrecht übereinander standen. Über je einem dieser Füßchen befand sich eine federnde Spirale aus Platiniridium (90:10), die die anderen Füßchen gegen die Rohrwandung drückte und so ein Wackeln verhinderte. Die zweite Kapillare war an die erste mit 2 Platindrähten genau parallel festgebunden, bei diesem Festbinden wurde ein Berühren der Kapillaren mit der Hand tunlichst vermieden; zum Anfassen des Platindrahtes diente eine Nickelpinzette.

Nach jedesmaligem Gebrauche wurden Rohr, Kapillaren und Platindrähte auf das sorgfältigste gereinigt, zunächst mit organischen Lösungsmitteln, dann mit einer Auflösung von Kaliumbichromat in konzentrierter Schwefelsäure event. in der Hitze längere Zeit stehen gelassen und mit Wasser nachgespült. Das Rohr und die Kapillaren wurden dann mit der Ostwaldschen Dämpfvorrichtung längere Zeit ausgedämpft und die Kapillaren durch Durchsaugen eines trockenen Luftstromes getrocknet. Die Anwendung von Alkohol und Äther wurde völlig vermieden.

Die Kapillaren wurden nun aneinander befestigt und mit einem sauberen Glasstabe auf den Grund des weiteren Rohres gestoßen; dann wurde noch einmal visiert, ob sie sich in ihrer gegenseitigen parallelen Stellung nicht verschoben hatten. War das nicht der Fall, dann wurde das zweite Rohr einige Zentimeter über der Ansatzstelle der Glasspirale verengt, und die zu untersuchende Substanz mit einem Kapillartrichter

[1]) Ramsay und Shields a . a. O. S. 448.

eingefüllt; darauf wurde es an der verjüngten Stelle zu einer Kapillare ausgezogen und mit einer Kapselpumpe[1]) evakuiert. Wurde die Flüssigkeit nicht unmittelbar nach einer Vakuumdestillation eingefüllt, so dauerte es einige Zeit, bis alle inzwischen gelöste Luft aus ihr entfernt war; Blasenbildung trat besonders an der untergetauchten Platiniridiumspirale auf. Konnte angenommen werden, daß alle Luft aus dem Apparate verdrängt worden war, so wurde an der verjüngten Stelle mit der Gebläseflamme abgeschmolzen.

Leicht siedende Flüssigkeiten wurden auch an der Wasserstrahlpumpe abgeschmolzen, dabei wurde die Flüssigkeit vor dem Abschmelzen in lebhaftes Sieden gebracht; damit hierbei die herausdestillierende Flüssigkeit nicht durch Berührung mit dem Kautschukstopfen Verunreinigungen herunterspülte, war das Rohr oberhalb der verjüngten Stelle spitzwinklig umgebogen.

Zeigten sich nach dem Abschmelzen in den Kapillaren noch Blasen, so verschwanden diese entweder bei leicht beweglichen Flüssigkeiten nach längerem Stehen von selbst oder ließen sich durch Neigen beseitigen, bei viskosen Flüssigkeiten hingegen war in diesem Falle ein Neufüllen des Rohres unerläßlich.

Feste Substanzen füllten sich bedeutend schwerer in das Rohr ein, sie wurden zunächst geschmolzen, dann wurde das Rohr, ohne die Kapillaren hinunterzustoßen, evakuiert, um die gelöste Luft aus der Substanz zu entfernen, und erst, nachdem das geschehen war, wurden die vorgewärmten Kapillaren hinuntergestoßen. Es machte sich hier der Übelstand geltend, daß die Substanzen nur sehr schwer im Vakuum entgasten und demzufolge oft in den Kapillaren nach dem Abschmelzen zur Entstehung von Blasen Veranlassung gaben. Ein Erstarren und Wiederschmelzen der Substanzen im Rohr mußte stets vermieden werden, da sonst die Gefahr bestand, das umfassende Rohr und den unteren Teil der Kapillaren zu zersprengen. Aus diesen Gründen wurde schließlich auf die Untersuchung weiterer fester Substanzen verzichtet. Besser eignet sich hierfür wohl die Ellenbergersche[2]) Anordnung des Kapillargefäßes.

Der Thermostat.

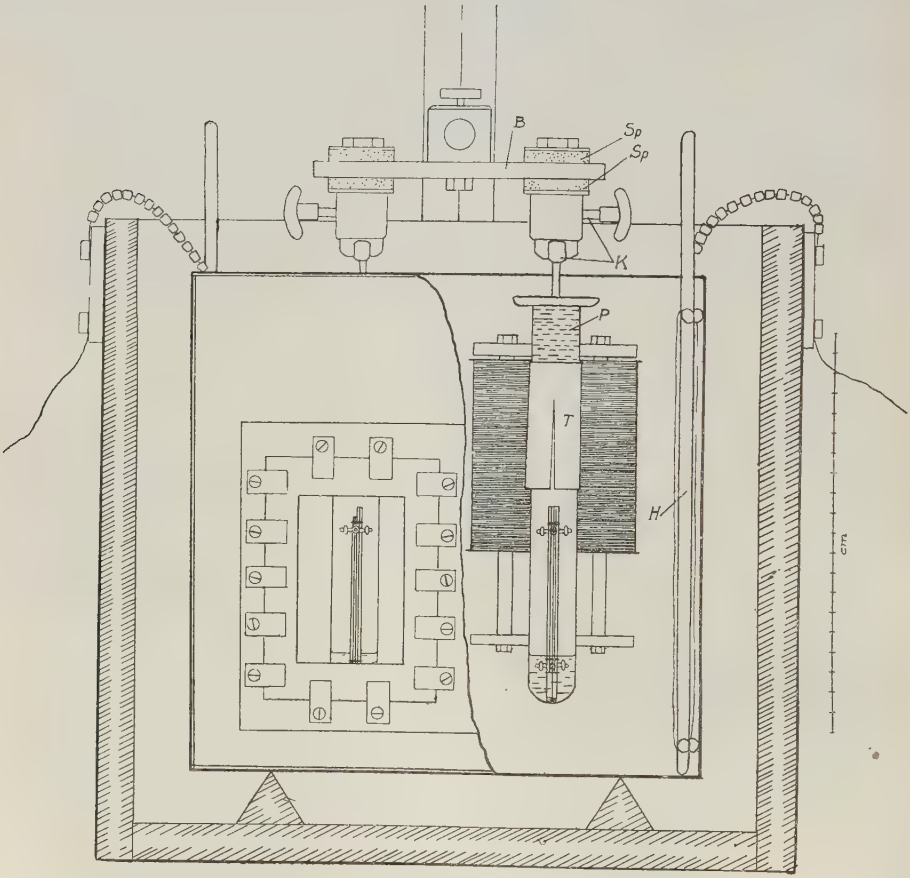
Da das vollständige Versenken des Rohres in eine siedende Flüssigkeit Schwierigkeiten geboten hätte, wurden die Untersuchungen in einem Thermostaten ausgeführt. Die ursprüngliche Absicht, ein Dewarsches Gefäß oder ein Becherglas zu benützen, mußte wegen der Fehler, die

[1]) Zum Schutze der Pumpe befand sich ein mit Holzkohle gefülltes Rohr zwischengeschaltet, das mit einer Kältemischung, meist Äther und fester Kohlensäure, gekühlt wurde.

[2]) Ellenberger, Allg. Chem. Ztg. 51. Auch Flade a. a. O. S. 37.

durch eine Verzerrung der Glaswände auftreten konnten, aufgegeben werden.

Der verwandte Thermostat (Fig. 4) bestand aus einem Kasten aus Kupferblech von 16×25 cm Grundfläche und 25 cm Höhe. Um infolge der verschiedenen Ausdehnung von Glas und Metall ein Springen der Fenster zu vermeiden, wurden diese nicht fest eingekittet, sondern aufgepreßt. Das geschah in folgender Weise: Auf der vorderen und hinteren



Figur 4.

Seite des Kastens befand sich je eine starke Messingplatte mit 2 Ausschnitten, auf die die Fenster aufgelegt und durch kleine Winkelchen aufgedrückt wurden. Zwischen den Scheiben und der Messingplatte befanden sich Rahmen aus Asbest, der mit Syndetikon getränkt war. Diese Dichtung bewährte sich bis zu Temperaturen von etwa 130° gut, dann bildeten sich im Syndetikon Risse, die ein geringes Durchsickern der Heizflüssigkeit (Paraffinum liquidum) zuließen, das aber weiter nicht störte.

Zwischen den Scheiben und den Winkeln befand sich ebenfalls Asbestpapier. Die vorderen Scheiben waren planparallel.

Die Scheiben hielten auf diese Weise Temperaturen bis etwa 160° gut aus, doch mußte genau darauf geachtet werden, daß sie gleichmäßig aufgedrückt wurden. Das geschah, indem man das Fensterkreuz sich auf der Scheibe spiegeln ließ, und so eine etwaige Verzerrung feststellte. Während aller Versuche sprang nur eine Scheibe. Es wurden auch an Stelle des Syndetikons andere Dichtungsmittel versucht, die sich jedoch meist wegen ihrer Löslichkeit in dem Paraffin nicht bewährten.

Zum Schutze gegen Zugluft war der Thermostat mit einem Holzmantel umgeben, gegen den er durch Holzkeile gestützt war. An diesem Holzmantel befanden sich auch die Halter für die Heizkörper und den Motor und Klemmen für den Heizstrom. Der Holzkasten trug unten einen Blecheinsatz mit einem Ausfluß, so daß das durchsickernde Paraffin aufgefangen werden konnte, er ruhte auf Klötzen in einer Blechwanne, die das heraustretende Öl im Falle des Platzens einer Scheibe auffangen sollte. Das Ganze stand auf einem Gaußschen Stative.

Die Heizung.

In dem Thermostaten befanden sich an beiden Seitenwandungen 2 elektrische Heizkörper aus 0,45 mm starken Manganindraht, der über ein viereckiges Glasgestell gewickelt war, das gegen eine Berührung mit den Kupferwänden durch Glasknöpfe geschützt war. Die Heizkörper hatten je einen Widerstand von 0,45 Ω und waren parallel geschaltet, ebenso war der Draht auf jedem Heizkörper selbst mehrmals parallel geschaltet. Zum Heizen diente der Strom einer Batterie von 16 Volt Spannung und großer Kapazität, die höchst verwandte Stromstärke betrug 45 Ampère. Selbstverständlich riefen auch die Ströme in den Windungen der Magneten eine Erwärmung des Bades hervor, so daß die Temperatur, wenn sie nur allein eingeschaltet waren, auf etwa 38° stieg.

Als Badflüssigkeit wurde ausschließlich, wie schon erwähnt, Paraffinum liquidum angewandt, das bis etwa 120° ein angenehmes Arbeiten gestattete. Darüber hinaus machten sich freilich die Dunkelfärbung und die auftretenden Dämpfe oft recht übel bemerkbar. Sehr sorgfältig mußte vor allem auf das Vermeiden eines Lichtbogens innerhalb der Heizkörper geachtet werden, da sonst das Öl sehr schnell dunkelte.

Rührung und Temperaturmessung.

Die Rührung geschah durch einen kräftigen Turbinenrührer, der die Flüssigkeit von oben nach unten saugte und mit einem kleinen Starkstrommotor durch eine biegsame Welle verbunden war.

Die Temperaturbestimmung geschah durch kleine Anschützthermometer, die vollständig in die Flüssigkeit versenkt wurden. Sie waren in einem Becherglasthermostaten mit von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften Normalthermometern verglichen worden.

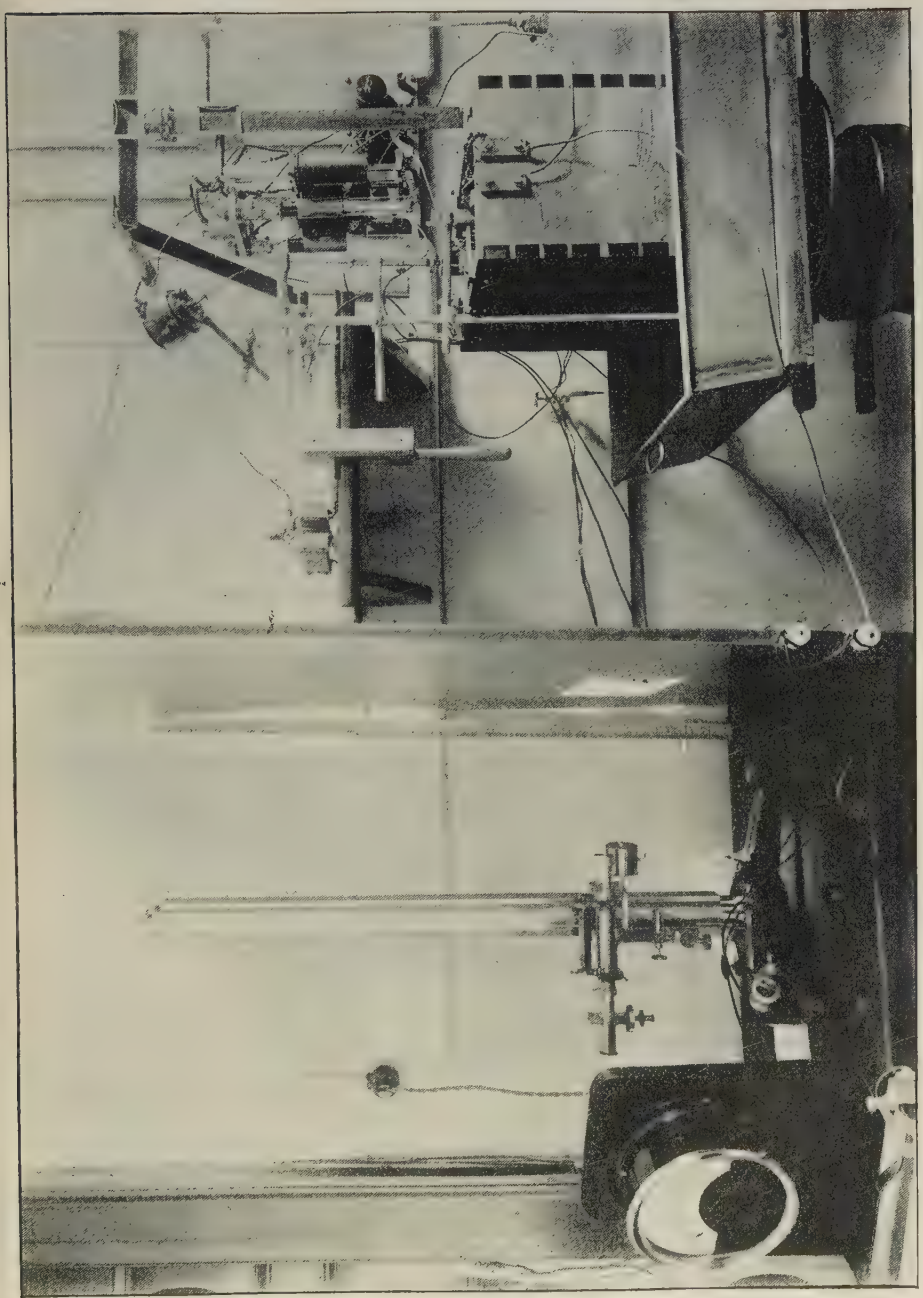
Aufhängung des Kapillarapparates.

In diesem Thermostaten hing das Rohr nun in folgender Weise: Zunächst wurde an dem oberen Ende des Rohres ein Papierstreifen mit ein wenig Syndetikon festgeklebt und das Rohr dann in die Messingtülle (T) hineingeschoben. Über der Tülle befand sich ein kleiner Zylinder aus Pockholz (P), der sich als unbedingt notwendig erwiesen hatte, da sonst infolge der guten Wärmeleitung der Metallteile eine Temperaturdifferenz zwischen dem oberen und unteren Teile des Rohres erfolgte, die ein Kondensieren des Dampfes am Ende der Kapillaren veranlaßte. Über dem Pockholz befand sich ein Kugelgelenk (K), das an einem Messingbalken (B) befestigt war. Beide waren durch eine wärmeisolierende Schicht von Speckstein (Sp) getrennt. Auf der anderen Seite des Messingbalkens befand sich ein gleicher Apparat, so daß immer zwei Beobachtungen neben einander gemacht werden konnten.

Da es unmöglich war, die Kapillaren innerhalb des Thermostaten senkrecht einzustellen, so bediente ich mich folgender Vorrichtung: Der Messingbalken (B) und ein ähnlicher Balken für den Magneten befanden sich auf einem horizontalen Messingstabe, der durch einen verstellbaren Schlitten an einem senkrechten dreikantigen Messingrohre befestigt war. An der anderen Seite des Schlittens befand sich ein Gegengewicht. Dieses Dreikantrohr war durch einen zweiten Schlitten an einem wagerechten dreikantigen Messingrohre, das in die Wand eingelassen war, befestigt. Die Senkrechtstellung geschah außerhalb des Bades durch zwei Lote, dann wurde die herausgezogene Apparatur, ohne daß eine Verschiebung zu befürchten war, in das Bad gesenkt. Die Vorrichtung hatte den Vorteil, daß die Meßröhren von den Erschütterungen von Motor und Rührer frei blieben.

Beleuchtung und Ablesung.

Die Beleuchtung der Meßröhren geschah von hinten durch eine Metallfadenlampe. Ihr Licht ging zunächst durch eine Wasserküvette, die die Wärmestrahlen absorbieren sollte, dann durch einen geölten Papierschirm. Zur Ablesung diente ein Kathetometer der Société Genevoise, das $^1/_{50}$ mm genau abzulesen gestattete. Um das Kathetometer gegen eine etwaige Erwärmung durch das Bad zu schützen, war zwischen beiden eine hölzerne Wand aufgestellt, die einen Ausschnitt zur Beobachtung hatte. (Siehe Abb. 5.)



Figur 5.

Dichtebestimmungen.

Die Dichten eines Teiles der untersuchten Stoffe waren noch nicht für alle Temperaturen bekannt. Ihre Bestimmung geschah in einem uförmigen Dilatometer[1]), das an dem einen Schenkel einen weiteren zylindrischen Teil trug, während der übrige Apparat aus einer 1,6 mm weiten Kapillare bestand. Oberhalb des erweiterten Teiles waren beide Kapillaren gleichmäßig mit einer 13 cm langen Teilung versehen. Ein Ablesefehler von $^1/_4$ mm entsprach bei einer Dichte von 1 noch nicht einem Fehler von 1 in der dritten Dezimalstelle. Da die Ablesegenauigkeit jedoch größer war, ist die dritte Stelle noch als genau zu betrachten. Das Volumen des Apparates wurde von cm zu cm durch Auswägen mit gereinigtem Quecksilber festgestellt. Um immer eine stets gleiche Temperatur zu haben, wurden die Messungen im Nullgradthermostaten vorgenommen. Aus den gefundenen 12 Werten wurden die anderen intrapoliert und das Volumen für die jeweilige Temperatur umgerechnet. Das Volumen betrug ca. 2 cm^3. Das Dilatometer hing zur Messung in einem Thermostaten, der aus 2 ineinandergehängten Bechergläsern bestand und durch einen elektrischen Heizkörper in der üblichen Form[2]) geheizt wurde. Das mit der zu messenden Flüssigkeit gefüllte Rohr wurde nach der Messung noch einmal gewogen, um einen etwaigen Verlust an Substanz zu konstatieren, das war jedoch nie der Fall; nur Cyclopentadiem mußte im abgeschmolzenen Rohre gemessen werden. Die Dichten wurden im Abstande von $10-20^0$ bestimmt.

Die Messung der kapillaren Größen.

Die Messungen der kapillaren Größen geschahen in der Weise, daß bei einer Temperatur immer etwa 7, zuletzt 10 mal die Steighöhe in beiden Kapillaren gemessen wurde. Jeder Meniskus wurde bei der einzelnen Messung etwa dreimal abgelesen, um einen Irrtum zu vermeiden, und stets auf die genaue Stellung des Fernrohres geachtet. Die Übereinstimmung der einzelnen Werte war verschieden, sie war bei weniger viskosen Flüssigkeiten im allgemeinen besser, die Abweichungen der einzelnen Messungen vom Mittel betrugen etwa $^4/_{100}$ mm im Durchschnitt. Diese so erhaltenen Steighöhen bedurften noch zweier Korrektionen, so daß sich die wirkliche Steighöhe als $h_{korr} = h_{beob.} + h' + h''$ ergab[3]). h' war die Korrektion, die eingeführt werden mußte, weil das weitere Rohr nicht frei von Kapillarität war, sie betrug je nach der Größe der spezif. Kohäsion $^4/_{100}$ bis $^1/_{100}$ mm, die zweite ist $= r/_3$, wenn r der Radius der Kapillare ist. Zwischen den Werten der spez. Kohäsionen in beiden

[1]) Siehe Pick. Ztschr. f. phys Chem. 77, 583.
[2]) Siehe Pick a. a. O. S. 583.
[3]) Walden. Lit. Verz. 23.

Kapillaren ergaben sich konstante Abweichungen, die sich dadurch erklären lassen, daß die Lumina der verwandten Kapillaren noch Abweichungen von der Kreisform zeigten. Diese Abweichungen fallen bei engen Kapillaren stärker ins Gewicht als bei weiten, weil ja die Meßgenauigkeit immer die gleiche bleibt. Aus diesem Grunde ist auch die Verwendung noch engerer Kapillaren, die ja auch sonst größere Schwierigkeiten bieten, nicht empfehlenswert.

Die Werte der weiten Kapillaren sind als relativ genau zu betrachten, da die Differenzen der beiden Durchmesser mit dem Kapillarmikroskop nicht mehr festgestellt werden konnten. Daher habe ich die Radien der engen Kapillaren aus den Steighöhen der weiteren Kapillaren nach der Gleichung $r'_2 = r_1 \, h_1/h_2$ ausgerechnet, wenn r_1 und h_1 die Werte in der weiten Kapillare, r'_2 und h_2 die in der engen Kapillare bedeuten. Auf diese Weise erhalte ich mit einander vergleichbare Werte der spezif. Kohäsion. In dieser Korrektion liegt eine gewisse Willkürlichkeit, da die Werte der weiten Kapillare sicherlich noch etwas zu hoch sind, aber diese Abweichungen dürften die Versuchsfehler nicht überschreiten. Die Messungen wurden mit ganz wenigen Ausnahmen bei ansteigender Temperatur ausgeführt, indem das Bad zunächst wenige Grade über die gewünschte Temperatur erwärmt, dann die gewünschte Temperatur durch Abkühlen erreicht, und der ihr entsprechende Heizstrom eingestellt wurde.

Merkwürdige Schwierigkeiten bot der Versuch, Formamid zu messen, da diese Substanz stets einen Beschlag an der äußeren Wandung der Kapillaren und der inneren Glaswandung bildete, der auch nach der Entfernung (durch Abkühlung des unteren Teiles des Rohres) immer wieder auftrat. Diese Erscheinung, die eine Messung unmöglich machte, konnte nicht erklärt werden. Alle anderen Rohre blieben vollständig klar, vorausgesetzt, daß sie sich nicht zu nahe an der vorderen Wandung befanden und so eine Abkühlung erlitten.

Die Ergebnisse der Messungen.

Die verwendeten Kapillaren hatten bei 20^0 folgende Radien in cm:

Kapillare 6 : r = 0,022025,
Kapillare 8 : r = 0,022223,
Kapillare 9 : r = 0,010662 r′ = 0,010629,
Kapillare 10 : r = 0,010565 r′ = 0,010511,
Kapillare 11 : r = 0,014776 r′ = 0,014705.

Die angeführten Größen sind in folgenden Maßen ausgedrückt: Die Temperatur (t) in Cels.-Graden, die spez. Kohäsion ($a^2 = r \, h_{korr.}$) in cm^2, die Oberflächenspannung ($= {}^1/_2 \, a^2 \, g \, s$) in dyn/cm, die molekulare Oberflächenenergie (M. O. E.) $= \gamma \left(\frac{M}{s}\right)^{2/3}$ in Erg.

Formylphenylessigsäureäthylester.

$$\begin{array}{l} CH \cdot CH \cdot COOC_2H_5 \\ \| \quad\ | \\ O \quad C_6H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH : C \cdot COO\,C_2H_5 \\ | \quad\ | \\ OH \quad C_6H_5 \end{array} \qquad M = 192{,}1.$$

Das Präparat wurde vom Verfasser nach der Vorschrift von W. Wislicenus[1]) hergestellt, in die Kupferverbindung übergeführt, diese aus Alkohol umkristallisiert und zersetzt. Der so erhaltene Ester ist durch dreimalige Vakuumdestillation gereinigt. Das verwandte Produkt war zwischen 135° und 136° bei 19 mm übergegangen. Dichte nach Flade.

1. Kapillaren 8 und 10.

Steighöhen.

t	h_1 beob.	h_1 korr.	h_2 beob.	h_2 korr.
37,3	2,957	2,968	6,256	6,263
49,6	2,862	2,873	6,064	6,071
68,9	2,735	2,745	5,7945	5,8005
78,3	(2,676)	(2,686)	5,665	5,671
118,9	2,358	2,368	5,708	5,714.

Spezif. Kohäsionen.

t	a_1^2	a_2^2	$a_2'^2$	$a_1^2 - a_2'^2$
37,3	0,06597	0,06618	0,06585	0,00012
49,6	0,06386	0,064155	0,06384	0,00002
68,9	0,06103	0,06130	0,06100	0,00003
78,3	(0,05972)	0,05994	0,05964	0,00008
118,9	0,05267	—	—	— .

Oberflächenspannungen.

t	s	γ_1	γ_2
37,3	1,103	35,69	35,81
49,6	1,090	34,15	34,31
68,9	1,069	31,93	32,15
78,3	1,060	31,07	31,17
118,9	1,019	27,12	— .

Die molekulare Oberflächenenergie und ihr Temperaturkoeffizient.

t	M. O. E.$_1$	k_1	M. O. E$_2$	k_2
37,3	1113		1117	
		3,25		3,17
49,6	1073		1078	
		2,90		2,80
68,9	1017		1024	
				2,72
78,3	(994,5)	2,50	998,4	
118,9	891,5		— .	

[1]) Wislicenus. Ann. 291, 164.

Bei dieser Substanz fand Flade ein Maximum des Temperaturkoeffizienten zwischen 60 und 79°, während aus meinen Messungen eines zwischen 37° und 50° auftritt. Ob Unterschiede in der Reinheit der Präparate oder eine zu langsame Umwandlungsgeschwindigkeit die Differenzen bedingen, läßt sich nicht entscheiden.

Bei 119° trat eine Störung in der engen Kapillare, bei 78° eine in der weiten ein. Sieht man von dieser ab, so zeigt sich ein Abfallen des Temperaturkoeffizienten, der seinen normalen Wert im untersuchten Gebiet noch nicht erreicht, was mit den Fladeschen Messungen im Einklange steht.

Die Substanz gehört zu denen, bei welchen Flade eine Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Röhrenradius an der Stelle, wo k ein Maximum aufweist, vermutet hatte. Da die von Flade benutzten Kapillaren sich in ihren Radien wie 3 : 4, meine dagegen wie 1 : 2 verhalten, hätte diese Abweichung sich stärker bemerkbar machen müssen, was jedoch nicht der Fall ist.

Azetylazeton.

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ und $CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot CH_3$. M = 100,1.

Kahlbaumpräparat, noch 3mal im Ladenburgschen Kolben fraktioniert, die verwandte Menge war zwischen 137,4 und 137,8 bei Atmosphärendruck übergegangen.

Dichten nach Schenck und Ellenberger.

1. Messung.

Kapillaren 10 und 11.

Steighöhen.

t	h_1 beob.	h_1 korr.	h_2 beob.	h_2 korr.
40,5	4,152	4,160	5,813	5,823
70,0	3,829	3,837	5,3585	5,3685
80,6	3,7085	3,7165	5,202	5,211
100,9	3,492	3,499	4,896	4,905

Spezifische Kohäsionen

t	a_1^2	$a_1'^2$	a_2^2	$a_2'^2$	$a_1'^2 - a_2'^2$
40,5	0,061486	0,06118	0,06153	0,06108	0,00010
70,0	0,056725	0,05645	0,05664	0,05623	0,00022
80,6	0,054875	0,054605	0,05508	0,05468	—0,00008
100,9	0,051735	0,05148	0,05186	0,05148	0,00000

Oberflächenspannungen.

t	s	γ_1	γ_2
40,5	0,959	28,93	28,95
70,0	0,930	25,88	25,89
80,6	0,920	24,86	24,86
100,9	0,899	22,82	22,87

Die molekulare Oberflächenenergie und ihr Temperaturkoeffizient.

t	M. O. E.$_1$	k_1	M. O. E.^{2}	k_2
40,5	640,7		641,1	
		1,87		1,88
70,0	585,5		585,7	
		1,81		1,81
80,6	566,5		566,7	
		1,89		1,86
100,9	528,1		528,9	

2. Messung.

Kapillaren 9 und 6.

Steighöhen.

t	h_1 beob.	h_1 korr.	h_2 beob.	h_2 korr.
40,0	2,755	2,765	5,738	5,744
59,3	2,619	2,629	5,456	5,462
84,2	2,436	2,446	5,072	5,078
125,4	2,144	2,153	4,486	4,473
145,6	1,987	1,996	4,143	4,148

Spezifische Kohäsionen.

t	a_1^2	a_2^2	$a_2'^2$	$a_1^2 - a_2^2$
40,0	0,06091	0,06128	0,05966	0,00025
59,3	0,05792	0,05825	0,05806	0,00026
84,2	0,05390	0,05417	0,05399	— 0,00009
125,4	0,04746	0,04773	0,04757	— 0,00011
145,6	0,04401	0,04427	0,04413	— 0,00012

Oberflächenspannungen.

t	s	γ_1	γ_2
40,0	0,959	28,65	28,82
59,3	0,940	26,71	26,86
84,2	0,916	24,22	24,34
125,4	0,873	20,28	20,44
145,6	0,851	18,37	18,48

Die molekulare Oberflächenenergie und ihr Temperaturkoeffizient.

t	M. O. E.$_1$	k_1	M. O. E.$_2$	k_2
40,0	635,2		638,9	
		1,82		1,83
59,3	600,1		603,5	
		1,87		1,89
84,2	553,7		556,3	
		1,83		1,79
125,4	478,6		482,4	
		1,84		1,84
145,7	441,0		443,7	

Schenck und Ellenberger hatten bei dieser Substanz ein Minimum des Temperaturkoeffizienten zwischen 60 und 80° gefunden, ebenso konnte Flade dieses Resultat bestätigen, jedoch fand sich das Mischungsgebiet sehr groß und erstreckte sich über das ganze Beobachtungsgebiet. Aus den vorliegenden Messungen ergibt sich ein Minimum zwischen 80 und 90, bezw. zwischen 84 und 125°. Worauf diese Unterschiede zurückzuführen sind, ist ohne weiteres nicht zu entscheiden, ein zu langsames Einstellen des Gleichgewichtes würde gerade das umgekehrte Ergebnis erwarten lassen, da in dem Paraffinbade die Substanz sicher längere Zeit in der Wärme gestanden hatte als bei der Verwendung von Siedeflüssigkeiten bei den genannten Forschern. Die Werte der 2. Messung über 125° sind nicht mehr einwandsfrei, da sich die Substanz gelblich gefärbt hatte.

Auch bei diesem Stoffe hatte Flade eine Abweichung zwischen den Ergebnissen in beiden Kapillaren bei dem Minimum des k-Wertes gefunden und daher eine Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Röhrenradius vermutet.

Methylazetylazeton.

$$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CO \cdot CH_3 \quad \text{und}$$

$$CH_3 \cdot \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} : \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} \cdot CO \cdot CH_3 \qquad M = 115{,}1$$

Kahlbaumpräparat. Wurde noch 2 mal unter vermindertem Druck fraktioniert, die verwandte Fraktion war bei 13 mm zwischen 61 und 62° übergegangen. Dichte selbst bestimmt.

Steighöhen.

t	h_1 beob.	h_1 korr.	h_2 beob.	h_2 korr.
36,3	2,937	2,948	—	—
65,8	2,727	2,737	5,796	5,802
75,7	2,655	2,665	5,632	5,638
98,1	2,486	2,495	5,277	5,283
120,7	2,313	2,321	4,912	4,917

Spezifische Kohäsionen.

t	a_1^2	a_2^2	$a_2'^2$	$a_1^2 - a_2'^2$
36,3	0,06552	—	—	—
65,8	0,06084	0,06131	0,06101	— 0,00017
75,7	0,05921	0,05959	0,05929	— 0,00008
98,1	0,05548	0,05584	0,05556	— 0,00008
120,7	0,05162	0,05194	0,05171	— 0,00008

Oberflächenspannungen.

t	s		
36,3	0,964	30,97	—
65,8	0,9345	27,93	28,10
75,7	0,925	26,89	27,04
98,1	0,903	24,57	24,74
120,7	0,8815	22,33	22,48

Die molekulare Oberflächenenergie und ihr Temperaturkoeffizient.

t	M. O. E.$_1$	k_1	M. O. E.$_2$	k_2
36,3	755,6		—	
		(2,03)		
65,8	695,6		699,7	
		2,18		2,15
75,7	674,0		677,9	
		2,14		2,13
98,1	626,0		630,2	
		2,13		2,13
120,7	577,9		582,0	

Sieht man von dem zu niedrigen Werte zwischen 36 und 66° ab, wo wohl ein Versuchsfehler vorliegt, so zeigt sich ein sehr schwaches Abfallen des Temperaturkoeffizienten, aus dem man vielleicht schließen könnte, daß das Maximum der Umwandlung zwischen 66 und 76° liegt. Vergleicht man die kapillaren Werte dieses Stoffes mit denen des Azetylazetons, so findet man eine Vergrößerung der Werte der Oberflächenspannung, der molekularen Oberflächenenergie und ihres Temperaturkoeffizienten.

Azetaldoxim.

$$CH_3 \cdot CH \underset{NOH}{\parallel} \quad \text{und} \quad CH_3 \cdot CH \underset{HON}{\parallel} \qquad M = 59{,}08.$$

Kahlbaumpräparat. Die verwandte Fraktion war zwischen 113° und 114° übergegangen. Dichten nach Flade.

Kapillaren 8 und 10.

Steighöhen.

t	h_1 beob.	h_1 korr.	h_2 beob.	h_2 korr.
40,3	2,801	2,811	—	—
63,6	2,622	2,632	5,568	5,574
84,2	2,451	2,460	5,208	5,213
112,3	2,213	2,222	4,701	4,706
145,2	1,912	1,920	4,065	4,069

Spezifische Kohäsionen.

t	a_1^2	a_2^2	$a_2'^2$	$a_1^2 - a_2'^2$
40,3	0,06248	—	—	—
63,6	0,05851	0,05891	0,05862	— 0,00011
84,2	0,05470	0,05505	0,05482	— 0,00012
112,3	0,04942	0,04976	0,04949	— 0,00007
145,2	0,04271	0,04304	0,04279	— 0,00008

Oberflächenspannungen.

t	s	γ_1	γ_2
40,3	0,946	29,00	—
63,6	0,923	26,49	26,67
84,2	0,900	24,15	24,31
112,3	0,868	21,04	21,19
145,2	0,830	17,39	17,52

Die molekulare Oberflächenenergie und ihr Temperaturkoeffizient.

t	M. O. $E._1$	k_1	M. O. $E._2$	k_2
40,3	456,4		—	
		1,43		
63,6	423,9		426,8	
		1,51		1,53
84,2	392,9		395,4	
		1,49		1,50
112,3	350,8		353,2	
		1,63		1,59
145,2	298,7		301,0	

Die kapillaren Größen dieser Substanz wurden zuerst von Dutoit und Fath[1]) gemessen. Die von Flade berechneten k-Werte sind:

t	33,05		77,47		107,55
		1,43		1,38	
k			1,42		

Flade fand bei seinen eigenen Messungen ein Maximum des Temperaturkoeffizienten zwischen 79 und 108°:

t	12,3	35,4	60,2	79,4	107,8	135,7	151,7	169,3
k	1,47	1,51	1,40	1,70	1,58	1,47	1,46	

und schloß daraus auf eine Umwandlung der einen Form in die andere. Die von mir gefundenen k-Werte weisen ein Maximum jedoch ebensowenig wie die von Dutoit und Fath auf; worauf diese Abweichungen beruhen, läßt sich nicht erklären. Die Substanz ist offenbar assoziiert. Die Assoziation geht nach meinen Messungen im Gegensatz zu denen der anderen Forscher mit steigender Temperatur zurück.

[1]) Dutoit u. Fath, Journ. de Phys. 1,367.

Methylazetessigsäuremethylester.

$CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot COO \cdot CH_3$ und

$CH_3 \cdot C(OH) : C(CH_3) \cdot COO \cdot CH_3$ $\quad M = 130{,}1$

Das Kahlbaumpräparat wurde einer mehrfachen Destillation unter vermindertem Druck unterworfen, die verwandte Menge war bei 73° und 18 mm übergegangen. Dichten selbst bestimmt.

Kapillaren 8 und 10.

Steighöhen.

t	h_1 beob.	h_1 korr.	h_2 beob.	h_2 korr.
36,0	2,764	2,774	5,843	5,849
67,5	2,532	2,542	5,367	5,373
97,1	2,304	2,313	4,879	4,884
119,5	2,134	2,143	4,518	4,523
139,7	1,976	1,985	4,190	4,194
151,4	1,883	1,891	3,997	4,001

Spezifische Kohäsionen.

t	a_1^2	a_2^2	$a_2'^2$	$a_1^2 - a_2'^2$
36,0	0,06166	0,06180	0,06150	0,00016
67,5	0,05651	0,05678	0,05650	0,00001
97,1	0,05144	0,05163	0,05138	0,00006
119,5	0,04766	0,04783	0,04759	0,00007
139,7	0,04416	0,04436	0,04414	0,00002
151,4	0,04207	0,04232	0,04202	0,00005

Oberflächenspannungen.

t	s	γ_2	γ_1
36,0	1,012	30,61	30,68
67,5	0,980	27,17	27,30
97,1	0,948	23,92	24,02
119,5	0,924	21,60	21,67
139,7	0,904	19,58	19,67
151,4	0,891	18,39	1850.

Die molekulare Oberflächenenergie und ihr Temperaturkoeffizient.

t	M. O. E.$_1$	k_1	M. O. E.$_2$	k_2
36,0	779,6		781,4	
		2,30		2,26
67,5	707,0		710,3	
		2,39		2,42
97,1	636,4		638,8	
		2,31		2,33

119,5	584,7		586,65	
		2,33		2,30
139,7	537,7		540,1	
		2,38		2,33
151,4	509,9		512,8	

Die Temperaturkoeffizienten sind höher als die normalen, lassen jedoch keinerlei Gang erkennen. Demnach besteht der Ester in dem untersuchten Gebiet weit vorwiegend aus der einen Form, oder es sind zwar beide Formen vorhanden, die Umwandlung ist jedoch aus einem der auf S. 3. angeführten Gründe nicht zu erkennen. Da man bei Substanzen von diesem Typus nach anderen Messungen stets zu dem ersten Ergebnisse gelangt ist, dürfte auch vielleicht aus diesen Messungen eine Bestätigung dafür erhellen.

Aethylazetessigsäureäthylester.

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COO \cdot C_2H_5$$

$$C_2H_5 \text{ und}$$

$$CH_3 \cdot COH : C \cdot COO \cdot C_2H_5.$$

$$|$$

$$C_2H_5.$$

Die Substanz wurde nach der Vorschrift von W. Wislicenus vom Verf. hergestellt, zweimal unter gewöhnlichem und zweimal unter vermindertem Druck fraktioniert. Die verwandte Fraktion war zwischen 82 und 83° bei 12 mm übergegangen. Dichten selbst bestimmt.

Kapillaren 9 und 6.

Steighöhen.

t	h_1 beob.	h_1 korr.	h_2 beob.	h_2 korr.
38,8	2,677	2,687	5,545	5,551
61,6	2,511	2,521	5,225	5,231
81,6	2,366	2,375	4,926	4,931
97,8	2,249	2,258	4,682	4,687
133,0	1,993	2,002	4,157	4,162
148,3	1,879	1,887	3,925	3,929.

Spezif. Kohäsionen.

t	a^2_1	a^1_2	$a_2'^2$	$a^2_1 - a_2'^2$
38,8	0,05919	0,05920	0,05900	0,00019
61,6	0,05554	0,05579	0,05560	— 0,00006
81,6	0,052115	0,05260	0,05242	— 0,00031
97,8	0,04976	0,05000	0,04984	— 0,00012
133,0	0,04413	0,04442	0,04427	— 0,00014
148,3	0,04160	0,04194	0,04180	— 0,00020.

[1]) Wislicenus, Ann. 186. S. 187.

Oberflächenspannungen.

t	s	γ_1	γ_2
38,8	0,960	27,88	27,88
61,6	0,938	25,56	25,67
81,6	0,919	23,59	23,71
97,8	0,904	22,07	22,175
133,0	0,867	18,78	18,89
148,3	0,852	17,39	17,53.

Die molekulare Oberflächenenergie und ihr Temperaturkoeffizient.

t	M. O. E.$_1$	k_1	M. O. E.$_2$	k_2
38,8	837,5		837,6	
		2,48		2,38
61,6	779,9		783,3	
		2,505		2,49
81,6	729,8		733,5	
		2,44		2,46
97,8	690,3		693,6	
		2,43		2,45
133,0	603,6		607,5	
		2,47		243
148,3	565,8		570,3.	

Ebensowenig wie bei dem von Schenk und Ellenberger sowie Flade untersuchten Azetessigsäureäthylester zeigt das Aethylderivat irgend einen Gang in den Temperaturkoeffizienten, die allerdings höher als die normalen liegen.

Allylazetessigsäureäthylester.

$$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle C_3H_5}{\underset{|}{CH}} \cdot COO \cdot C_2H_5 \quad \text{und} \qquad M = 170{,}11.$$

$$CH_3 \cdot COH : \underset{\displaystyle C_3H_5.}{\underset{|}{C}} \cdot COO \cdot C_2H_5$$

Der Ester wurde analog dem Aethylazetessigester vom Verf. dargestellt und durch viermalige Destillation beim gewöhnlichen und zweimalige bei vermindertem Druck gereinigt. Die verwandte Menge war zwischen 88^0 und 91,5^0 bei 10 mm übergegangen. Dichten selbst bestimmt.

Kapillaren 6 und 9.

Steighöhen.

t	h_1 beob.	h_1 korr.	h_2 beob.	h_2 korr.
39,2	2,695	2,705	5,580	5,586
62,9	2,541	2,551	5,270	5,276
80,4	2,409	2,419	5,004	5,010
105,7	2,240	2,249	4,645	4,650
121,2	2,1255	2,1345	4,420	4,425
140,0	1,993	2,002	4,1455	4,1505.

Spezif. Kohäsionen.

t	a^2_1	a^2_2	$a_2'^2$	$a^2_1 - a_2'^2$
39,2	0,05959	0,05957	0,05951	0,00008
62,9	0,05620	0,95627	0,05608	0,00012
80,4	0,053305	0,05344	0,05326	0,000045
105,7	0,04957	0,04961	0,04945	0,00012
121,2	0,04704	0,04722	0,04706	0,00002
140,0	0,04417	0,04430	0,04415	— 0,00002.

Oberflächenspannungen.

t	s	γ_1	γ_2
39,2	0,970	28,35	28,34
62,9	0,948	26,13	26,10
80,4	0,931	24,34	24,41
105,7	0,906	22,04	22,05
121,2	0,892	20,58	20,65
140,0	0,873	18,90	18,07.

Die molekulare Oberflächenenergie und ihr Temperaturkoeffizient.

t	M. O. $E._1$	k_1	M. O. $E._2$	k_2
39,2	888,4		888,1	
		2,47		2,48
62,9	829,7		828,9	
		2,67		2,44
80,4	783,9		785,9	
		2,43		2,475
105,7	722,5		723,2	
		2,63		2,475
121,2	681,9		684,9	
		2,48		2,52
140,0	635,3		637,6.	

Die Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie zeigen hier eine geringere Übereinstimmung in den beiden Kapillaren als gewöhnlich, diese Differenzen scheinen auf ein teilweises Versagen der weiteren Kapillare zurückzuführen zu sein.

Betrachtet man die Werte der engen Kapillare allein, so dürfte man auf ein schwaches Ansteigen und damit auf ein Abnehmen der vorwiegend vorhandenen Form schließen, jedoch ist die Zunahme so gering, daß dieser Schluß etwas gewagt erscheinen muß.

Isoamylazetessigsäureäthylester.

$$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle C_5 H_{11}}{\underset{|}{CH}} \cdot C_2 H_5$$

und

$$CH_3 \cdot COH : \underset{\displaystyle C_5 H_{11}}{\underset{|}{CH}} \cdot C_2 H_5 \quad M = 200{,}16.$$

Kahlbaumpräparat. Wurde einer mehrfachen Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Dichten nach einer noch unveröffentlichten Messung von A. Oelsner.

Kapillaren 9 und 6.

Steighöhe.

t	h_1 beob.	h_1 korr.	h_2 beob.	h_2 korr.
35,6	2,631	2,641	5,477	5,483
67,2	2,445	2,455	5,091	5,091
97,5	2,252	2,261	4,680	4,680
(119,3)	2,105	2,114	4,375	4,375
139,0	1,967	1,975	4,095	4,095

Spezif. Kohäsionen.

t	a_1^2	a_2^2	$a_1'^2$	$a_1^2 - a_2'^2$
35,6	0,05818	0,05847	0,05827	— 0,00009
67,2	0,05409	0,05430	0,05412	0,00003
97,5	0,04983	0,04993	0,04976	0,00007
(119,3)	0,04660	0,04669	0,04653	0,00007
139,0	0,04354	0,04371	0,04356	— 0,00002

Oberflächenspannungen.

t	s	γ_1	γ_2
35,6	0,931	26,57	26,70
67,2	0,903	23,96	24,05
97,5	0,8765	21,42	21,47
(119,3)	0,857	19,59	19,62
139,0	0,840	17,945	18,01

Die molekulare Oberflächenenergie und ihr Temperaturkoeffizient.

t	M.O.E_1	k_1	M.O.E_2	k_2
35,6	953,5		958,4	
		2,34		2,41
67,2	879,0		882,3	
		2,59		2,65
97,5	800,5		802,1	
119,3	766,2	2,67	767,6	2,65
139,0	689,6		692,2	

Bei 119° liegt offenbar ein Irrtum in der Temperaturmessung vor.

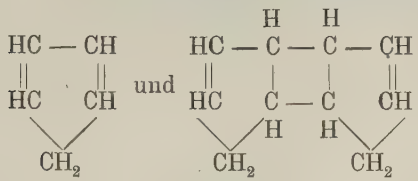
Die Temperaturkoeffizienten zeigen hier ein deutliches Ansteigen zu einem Maximum, das nicht überschritten wird. Leider hatte sich die Substanz bei 139° schon etwas gefärbt, daß von einer Messung bei höherer Temperatur abgesehen werden mußte.

Vergleichen wir die von Schenck und Ellenberger und Flade gefundenen kapillaren Werte des Azetessigesters mit den von mir bei seinen

Derivaten gefundenen Werten, so erkennt man mit der Größenzunahme des Moleküles eine Zunahme der molekularen Oberflächenenergie und ihres Temperaturkoeffizienten. Eine Gesetzmäßigkeit auf die zuerst Ramsay und Aston[1]) hingewiesen haben.

Sämtliche Substanzen scheinen vorwiegend aus der einen Form zu bestehen, erst beim Alylderivat machen sich Andeutungen beim Amylderivat sichere Kennzeichen einer zunehmenden Beimischung der anderen Form bemerkbar.

Cyclopentadien und Dicyclopentadien.



M = 66,05
(bezw. 112,10).

Das Rohprodukt stammte von der Fabrik Rütgers Werke, Erkner bei Berlin, und war vor der Verwendung zweimal bei gewöhnlichem Druck und einmal im Vakuum fraktioniert worden. Der intensive, unangenehme Geruch ging dabei in einen mehr kampferartigen über. Beim Erhitzen der Substanz scheiden sich geringe Mengen eines braunroten Produktes an der Glaswandung ab, das gut gereinigte Präparat hält sich dagegen gut. Schmelzpunkt unscharf bei 32,5°. Dichten selbst bestimmt.

Kapillaren 9 und 6.

Steighöhen.

t	h_1 beob.	h_1 korr.	h_2 beob.	h_2 korr.
40,4	2,979	2,990	6,184	6,191
60,7	2,8345	2,845	5,875	5,881
81,7	2,6655	2,6755	5,5335	5,5395
101,1	2,518	2,528	5,222	5,227
125,8	2,303	2,312	4,792	4,797
139,9	2,190	2,109	4,552	4,557

Spezif. Kohäsionen.

t	a_1^2	a^2_2	$a_2'^2$	$a_1^2 - a_2'^2$
40,4	0,06586	0,06602	0,06580	0,00006
60,7	0,06268	0,06272	0,06251	0,000017
81,7	0,05896	0,05896	0,05909	0,00013
101,1	0,05571	0,05577	0,05571	0,00000
125,8	0,050965	0,05119	0,05102	0,00004
139,9	0,04848	0,04864	0,04848	0,00000

[1]) Ramsay und Aston, Ztschr. f. phys. Ch. 15, 89. (1894.)

Oberflächenspannungen.

t	s	γ_1	γ_2
40,4	0,968	31,27	31,35
60,7	0,946	29,09	29,11
81,7	0,934	27,01	27,07
101,1	0,916	25,04	25,06
125,8	0,894	22,36	22,45
139,9	0,874	20,78	20,85

Die molekulare Oberflächenenergie (bezogen auf Ciklopentadien) und der Temperaturkoeffizient.

t	M.O.E.$_1$	k_1	M.O.E.$_2$	k_2
40,4	522,2		523,5	
		1,43		1,48
60,7	493,2		493,5	
		1,49		1,45
101,1	430,4		430,8	
		1,49		1,44
81,7	461,9		463,0	
		1,63		1,66
125,8	393,55		395,3	
		1,51		1,51
139,9	371,5		372,7	

Die Substanz wurde untersucht, weil auch polymere Flüssigkeiten genau wie desmotrope Abweichungen zeigen dürften, aber auch hier stimmen die in beiden Kapillaren gemessenen Werte innerhalb der Versuchsfehler überein.

Die Temperaturkoeffizienten zeigen an, daß die Flüssigkeit zum größten Teil aus Dicyclopentadien besteht, und daß sich das Gleichgewicht mit der Temperatur nur wenig verschiebt.

Tristearin.

$CH_2 \cdot C_{18}H_{35}O_2$
$CH \quad C_{18}H_{35}O_2$
$CH_2 \quad C_{18}H_{35}O_2$

Das Kahlbaumpräparat wurde dreimal aus Benzol und Benzol-Ligroingemischen umkristallisiert und schmolz bei 71,1° unkorrigiert. Dichten nach Walden[1])

Kapillaren 8 und 11.

Steighöhen.

t	h_1 beob.	h_1 korr.	h_2 beob.	h_2 korr.
65,1	3,050	3,061	4,562	4,571
74,7	2,998	3,009	4,493	4,502
102,0	2,868	2,878	4,291	4,299
133,2	—	—	4,057	4,065

[1]) Walden, s. Lit.-Verz. 17.

Spezif. Kohäsionen.

t	a_1^2	a_2^2	$a_2'^2$	$a_1^2 - a_2^2$
65,1	0,06744	0,06757	0,06724	0,00020
74,7	0,06630	0,06655	0,06623	0,00007
102,0	0,06321	0,06356	0,06325	— 0,00004
133,2	—	0,06012	0,059465	

Oberflächenspannungen.

t	s	γ_1	γ_2
65,1	0,8718	28,84	28,90
74,7	0,8650	28,13	28,20
102,0	0,8486	26,40	26,46
133,2	0,8301	—	24,48

Die molekulare Oberflächenenergie und ihr Temperaturkoeffizient.

t	M. O. E.$_1$	k_1	M. O. E.$_2$	k_2
65,1	2922		2927	
		5,41		5,32
74,7	2870		2876	
		5,03		5,12
102,0	2728		2733	
				5,35
133,2	—		2566	

Das Tristearin war von Walden[1]) untersucht worden, der hier abnorm hohe Werte des Temperaturkoeffizienten fand, die auf eine starke Dissoziation schließen lassen. Guye[2]) nimmt an, daß eine solche Dissoziation in der Oberfläche, die ja hier allein eine Rolle spielt, wohl denkbar ist. Tritt ein solcher Zerfall, der sich freilich mit den chemischen Begriffen nicht recht vereinbaren läßt, wirklich ein, so liegt der Gedanke nahe, daß die Bedingungen, unter denen die Oberfläche steht, hier eine Rolle spielen, und sich in den kapillaren Größen geltend machen. Leider bereiteten die Messungen der Substanz aus den auf S. 9 angeführten Gründen große Schwierigkeiten und die erhaltenen Werte machen keinen Anspruch auf sehr große Genauigkeit. Es ist jedoch klar ersichtlich, daß ein derartiger Einfluß nicht vorhanden ist, die Ergebnisse beider Kapillaren stimmen innerhalb der Fehler gut überein.

Beim Tristearin und anderen Estern des Glyzerins war von mehreren Forschern[3]) die merkwürdige Erscheinung des doppelten Schmelzens beobachtet worden. Um diese Erscheinung zu studieren, wurde die Substanz in einem Schmelzröhrchen und gleichzeitig in einem weiteren Rohr im

[1]) Walden, s. Lit.-Verz. 17.

[2]) Guye, s. Lit.-Verz. 20.

[3]) S. Bartoli. Gaz. chim. it. 24, II, 168. Scheij, Rec. trav. Pays-Bas 18, 169 und die dort angegebene Literatur.

Wasserbade langsam erhitzt, sie schmolz bei 71°. Schnell abgekühlt, aber auch schon beim Erkalten an der Luft schmolz die Substanz schon wieder bei 55°, wurde dann fest und schmolz zum zweiten Male wieder bei 71°. Es handelt sich also ganz offenbar um zwei verschiedene Modifikationen, von denen die bei 71° schmelzende die stabile ist, in die sich die metastabile, bei 55° schmelzende, umwandelt. Es wurden nun beide Modifikationen unter dem Mikroskop untersucht. Hier bereitete die zur Herstellung der metastabilen notwendige Unterkühlung Schwierigkeiten, und diese Modifikation wurde erst erhalten, als das Tristearin auf einem Objektträger von der Dicke eines Deckglases geschmolzen und dieser dann auf eine blanke Quecksilberoberfläche geworden wurde. Beide Modifikationen kristallisieren in sternförmigen Aggregaten und konnten durch die Kristallform auch im polarisierten Licht nicht unterschieden werden. Identifiziert wurden sie, indem sie zwischen Objektträger und Deckglas im Wasserbade geschmolzen wurden[1]).

Überblicken wir die Gesamtheit der Ergebnisse, so finden wir, daß die Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Kapillarradius in keinem Falle gezeigt werden konnte. Die Vermutungen Flades, daß die von ihm gefundenen Abweichungen auf den auseinandergesetzten Gründen beruhen, haben sich als irrtümlich herausgestellt, da sie bei der vorliegenden Versuchsanordnung stärker hätten hervortreten müssen. Die spezifischen Kohäsionen zeigen Abweichungen bis 0,5%. Die Differenzen zwischen den in der weiteren Kapillare gemessenen spezifischen Kohäsionen mit den in der engeren Kapillare gemessenen werden mit steigender Temperatur meist kleiner. Eine Erklärung dafür dürfte vielleicht darin liegen, daß die Kalibrierung der Kapillaren noch zu ungenau ist und daher ein schwach kegelförmiges Lumen, wie es ja durch die Herstellung der Kapillaren verursacht wird, besonders bei weiteren Kapillaren störend in Erscheinung tritt.

---

[1]) Nach Abschluß der Arbeit gelangte dem Verfasser zur Kenntnis, daß die Erscheinungen des doppelten Schmelzens bei einer Anzahl von Glyzerinestern schon von Böhmer (Zeitschr. f. Nahrungsmittelch. XIV, 97 [1907]) erklärt worden war.

Lebenslauf.

Ich, Felix Hermann Konrad Wilborn, bin am 1. Juli 1888 als Sohn des Bildhauers Richard Wilborn und seiner Ehefrau Martha, geb. Köhler geboren. Von Ostern 1895 ab besuchte ich das Realgymnasium am Zwinger in meiner Vaterstadt, das ich Ostern 1908 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um mich an der hiesigen Universität dem Studium der Chemie zu widmen. Nachdem ich mein Verbandsexamen bestanden hatte, wandte ich mich im physikalisch-chemischen Institute der Königlichen Technischen Hochschule zu Breslau der Anfertigung vorliegender Arbeit zu. Seit dem 1. Juli 1912 bin ich als Assistent im Institute für anorganisch-chemische Technologie an der hiesigen Hochschule angestellt.

Ich hörte die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten: †Abegg, von Braun, Buchner, Frech, Herz, Kneser, Kükenthal, †Ladenburg, Lingelsheim, Lummer, Pax, Rosanes, Sackur, Schenck, Seger, Stern, Stoy und Sturm.